

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09283281
PUBLICATION DATE : 31-10-97

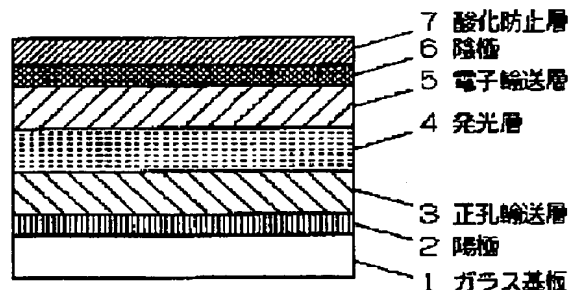
APPLICATION DATE : 16-04-96
APPLICATION NUMBER : 08093980

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : MURAKAMI MUTSUAKI;

INT.CL. : H05B 33/26

TITLE : ORGANIC ELECTROLUMINESCENT
ELEMENT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element with excellent conservation stability, which has high brightness with low voltage drive and a small change rate of brightness in a conservation period when certain voltage is applid.

SOLUTION: For a cathode, alloy with two types of metals such as aluminum and lithium, aluminum and calcium, silver and lithium and silver and strontium is used, the composition of the latter/the former being within 0.3-1.3, 0.2-5, 0.04-0.3 and 0.1-3(wt.%) so that an organic electroluminescent element with excellent conservation stability can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-283281

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 5 B 33/26

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 5 B 33/26

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-93980

(22) 出願日 平成8年(1996)4月16日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 鈴木 睦美

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 福山 正雄

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 村上 睦明

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

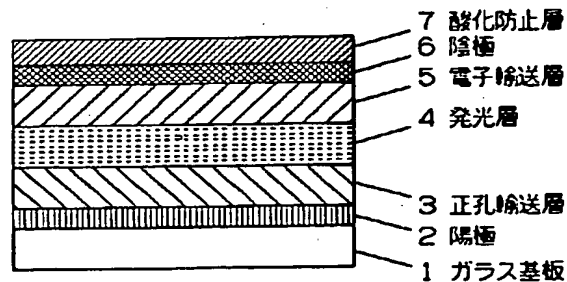
(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、保存安定性に優れた有機電界発光素子、具体的には低電圧駆動で高輝度が得られ、且つその保存時間に対する一定電圧印加時の輝度の変化率が小さい有機電界発光素子を提供することにある。

【解決手段】 陰極2に2種類の金属の合金、具体的にはアルミニウムとリチウム、アルミニウムとカルシウム、銀とリチウム、銀とストロンチウムの合金を用い、前者に対する後者の組成が、各々0.3～1.3、0.2～5.0、0.04～0.3、0.1～3 (wt%) の範囲にあるように構成し、保存安定性に優れた有機電界発光素子を実現する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極が、アルミニウムとリチウムの合金を含み、前記リチウムの前記アルミニウムに対する濃度が0.3～1.3wt%である有機電界発光素子。

【請求項2】 一対の電極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極が、アルミニウムとカルシウムの合金を含み、前記カルシウムの前記アルミニウムに対する濃度が0.2～5wt%である有機電界発光素子。

【請求項3】 一対の電極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極が、銀とリチウムの合金を含み、前記リチウムの前記銀に対する濃度が0.04～0.3wt%である有機電界発光素子。

【請求項4】 一対の電極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極が、銀とストロンチウムの合金を含み、前記ストロンチウムの前記銀に対する濃度が0.1～3wt%である有機電界発光素子。

【請求項5】 陰極上に酸化防止層を設けた請求項1から4のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 酸化防止層は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属以外の金属を含む請求項5記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種の表示装置として広範囲に利用される発光素子であって、特に少なくとも一層以上の有機層を有し、低い駆動電圧、高輝度、安定性に優れた有機電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界発光素子は、自己発光のために液晶素子にくらべて明るく、鮮明な表示が可能であるため、旧来多くの研究者によって研究されてきた。

【0003】現在、実用レベルに達した電界発光素子としては、無機材料のZnSを用いた素子がある。

【0004】しかし、このような無機の電界発光素子は発光のための駆動電圧として200V以上が必要であるため、広く使用されるには至っていない。

【0005】これに対して、有機材料を用いた電界発光素子である有機電界発光素子は、従来、実用的なレベルからはほど遠いものであったが、1987年にコダック社のC. W. Tangらによって開発された積層構造素子により、その特性が飛躍的に進歩した。

【0006】彼らは、蒸着膜の構造が安定であって電子を輸送することのできる蛍光体と、正孔を輸送することのできる有機物を積層し、両方のキャリアーを蛍光体中に注入して発光させることに成功した。

【0007】これによって、有機電界発光素子の発光効率が向上し、10V以下の電圧で1000cd/m²以上の発光が得られる様になった。

【0008】その後、多くの研究者によってその特性向上のための研究が行われ、現在では10000cd/m²以上の発光特性が得られている。

【0009】このような有機電界発光素子の基本的な発光特性は、すでに十分実用範囲にあるため、現状は、経時変化に伴い、ダークスポットが拡大したり、駆動電圧が上昇し、発光輝度が減少するといった点を改良し、保存安定性を向上させる試みが種々なされている。

【0010】従来、陰極には、電子の注入を容易にするために低仕事関数を有する金属であるマグネシウムと、対環境安定性を向上させるために添加される銀との合金が用いられてきた（特開平2-15595号公報等）。

【0011】しかし、主成分であるマグネシウムの反応性が高いために十分な保存安定性が得られず、初期の駆動電圧も十分に低いとはいえなかった。

【0012】また、陰極に、安定な金属に低仕事関数を有するアルカリ金属、またはアルカリ土類金属を添加した合金を用いる例もある（特開平4-212287号公報、特開平5-159882号公報等）。

【0013】例えば、特開平4-212287号公報によれば、陰極中にアルカリ金属を6mol%以上含む場合に効果的であると記載されている。

【0014】一方、特開平5-159882号公報によれば、アルミニウムに対しリチウムが0.01～0.1wt%含まれる場合、あるいはマグネシウムに対しストロンチウムが10～25wt%含まれる場合に、発光効率が優れた素子が得られ、なおかつ駆動時の輝度低下も小さいとされている。

【0015】さらに、有機/陰極界面領域の安定性を向上させるために、合金層の上に保護電極層を設けた例もみられる。

【0016】しかし、実用化のためには、少なくとも数千時間に及ぶ保存安定性が必要であるが、上記の陰極の場合には不十分であった。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、保存安定性に優れた有機電界発光素子、具体的には低電圧駆動で高輝度が得られ、かつその保存時間に対する一定電圧印加時の輝度の変化率が小さい有機電界発光素子を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、陽極と陰極の間に少なくとも1層以上の有機層を有する有機電界発光素子において、陰極が2種類の金属の合金、具体的にはアルミニウムとリチウム、アルミニウムとカルシウム、銀とリチウム、銀とストロンチウムの合金で構成されており、前者を第1金属、後

者を第2金属としたときに、第1金属に対する第2金属の組成がそれぞれ0.3~1.3wt%、0.2~5wt%、0.04~0.3wt%、0.1~3wt%の範囲にあることを特徴とした有機電界発光素子である。

【0019】さらにいえば、本発明は、陽極と陰極の間に少なくとも一層以上の有機層を有する有機電界発光素子において、上記陰極の合金層の上にアルカリ金属、アルカリ土類金属以外の金属を酸化防止層として積層したことを特徴とした有機電界発光素子であってもよい。

【0020】この様な構成により、低電圧駆動で高輝度が得られ、かつその保存時間に対する一定電圧印加時の輝度の変化率が小さい有機電界発光素子を得ることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の本発明は、一対の電極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極が、アルミニウムとリチウムの合金を含み、前記リチウムの前記アルミニウムに対する濃度が0.3~1.3wt%である有機電界発光素子である。

【0022】また、請求項2に記載の本発明は、一対の電極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極が、アルミニウムとカルシウムの合金を含み、前記カルシウムの前記アルミニウムに対する濃度が0.2~5wt%である有機電界発光素子である。

【0023】また、請求項3に記載の本発明は、一対の電極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極が、銀とリチウムの合金を含み、前記リチウムの前記銀に対する濃度が0.04~0.3wt%である有機電界発光素子である。

【0024】また、請求項4に記載の本発明は、一対の電極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、前記一対の電極の内の陰極が、銀とストロンチウムの合金を含み、前記ストロンチウムの前記銀に対する濃度が0.1~3wt%である有機電界発光素子である。

【0025】この様な各構成においては、保存安定性に優れた有機電界発光素子、つまり、低電圧駆動であって輝度が高く、かつその保存時間に対する一定電圧印加時の輝度の変化率が小さくなる作用を呈する。

【0026】具体的には、保存時間に対する一定電圧印加時の輝度の相対変化を、5000h経過後で20%以内に抑制するものである。

【0027】ここで、請求項5や請求項6に記載の様に、陰極の上に酸化防止層としてアルカリ金属、アルカリ土類金属以外の金属を積層してもよく、一層保存安定性が向上する。

【0028】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながらより具体的に説明する。

【0029】図1は、本実施の形態の有機電界発光素子

の概略構成を示す断面図である。図1において、ガラス基板1上に陽極2をあらかじめ形成し、その上に正孔輸送層3、発光層4、電子輸送層5、陰極6、酸化防止膜7を順次設ける。

【0030】この様な構成において、陽極2としてはインジウム錐酸化物(ITO)のような透明電極、あるいは金などの半透明電極を用いることができる。

【0031】ここで、正孔輸送層3を形成する材料としては、正孔の移動度が大きいこと、ピンホールのない薄膜が形成できること、及び発光層の蛍光に対して透明であることが必要とされる。

【0032】これらの要件を満たす代表的な材料としては、テトラフェニルベンジジン誘導体やベンジジン2量体が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0033】また、正孔輸送層3は、抵抗加熱による蒸着法で作製するが、ポリカーボネート等のポリマー中に分散したものをスピンコート法やキャスト法で成膜してもよいし、ポリビニルカルバゾールのように、正孔輸送能を有するポリマーの場合には、単独でスピンコート法等で成膜して用いてもよい。

【0034】次に、発光層4は、強い蛍光強度を有し、薄膜形成可能な有機物で作製されればよく、例えば、キノリノール錯体、オキサゾール誘導体、各種レーザー色素、ポリパラフェニレンビニレンが使用できるが、これに限定されるものではない。

【0035】また、発光層4は、抵抗加熱による蒸着法で行うが、ポリカーボネート等のポリマー中に分散したものをスピンコート法やキャスト法で成膜してもよく、ポリマー自身が強い蛍光を有する場合には、単独でスピンコート法等で成膜して用いてもよい。

【0036】次に、電子輸送層5としては、電子の移動度が大きいこと及びピンホールのない薄膜が形成できることが求められ、これらの条件を満たす代表的な材料としては、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンゾキノリノール錯体が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0037】また、電子輸送層5は、抵抗加熱による蒸着法で作製するが、ポリカーボネート等のポリマー中に分散したものをスピンコート法やキャスト法で成膜してもよい。

【0038】なお、発光層4は、正孔輸送層3や電子輸送層5と兼ねることもできる。前者の場合には、図2に示すように、有機物で構成される層は、正孔輸送性発光層8/電子輸送層5の2層で構成される。

【0039】また、後者の場合は図3に示すように、有機物で構成される層は、正孔輸送層3/電子輸送性発光層9の2層構造になる。

【0040】次に、構成上の主特徴部である陰極6としては、2種類の金属の合金膜を用いる。

【0041】その組成については、組成比が不適当であ

ると、陰極から有機膜内への電子の注入が十分ではなかったり、リチウムやストロンチウムが合金中で酸化して電極のシート抵抗が高くなるために、駆動電圧が高くなってしまったため、金属の組み合わせによって、最適な値を決定する必要がある。

【0042】また、この陰極6は、2種類の金属を、それぞれ独立な蒸着源から抵抗加熱法で同時にとばして成膜する共蒸着法によって形成し、合金の成分比は、それぞれの蒸着速度を調整することによって決定した。

【0043】ここで、蒸着の膜厚は、水晶振動子でモニターしながら、所望の膜厚に形成した。

【0044】なお、陰極の作製は、抵抗加熱法以外に、電子ビーム蒸着法やスパッタリング法を用いてもよく、その組成については、あらかじめ所定の成分比で作製した合金を用いてもよい。

【0045】そして、さらに、必須ではないが、陰極6の上に酸化防止膜7を積層することによって、陰極/有機界面領域の合金層の酸化を防ぎ、特性の経時変化を小さくすることができる。

【0046】この酸化防止膜7としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属以外の金属を用いると効果的である。

【0047】また、本実施の形態では、低電圧で高輝度を得られ、かつ放置による特性変化が実用上問題視されず広く使用可能な素子を得るためには、保存時間に対する一定電圧印加時の輝度の相対変化を、実際の表示状態を確認し、5000h経過後で20%以内に抑制することが必要と判断した。

【0048】以下、より詳細に、本発明の各実施の形態について代表的に説明する。

(実施の形態1) 本実施の形態では、図3の構成に対応して素子を作製した。

【0049】まず、透明なガラス基板1上に、透明な陽極2としてインジウム錫酸化膜(ITO)をあらかじめ形成したものを十分に洗浄した後、真空装置内にセットし、正孔輸送層を50nm、電子輸送性発光層を50nm、陰極を150nmの膜厚まで蒸着し作製した。

【0050】ここで、正孔輸送層3の材料には、N, N'-Diphenyl-N, N'-Bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)を使用した。

【0051】また、電子輸送性発光層9としては、Tris(8-hydroxyquinolinol)aluminum (Alq)を使用した。

【0052】また、陰極6には、アルミニウム/リチウム合金を用いた。そして、本実施の形態では、リチウムの濃度を、0.01、0.1、0.3、0.66、1.0、1.3、1.8、2.2、3.0wt%に調整した素子を、それぞれ作製した。

【0053】図4に、これらの素子の7V印加時の輝度

特性を示す。これより、リチウムの濃度が1.3wt%以下の場合に、電圧に対する輝度特性が向上していることがわかる。

【0054】次に、これらの素子を、大気中に5000h放置した場合の7V印加時の輝度特性の変化率(初期を1とする。)を図5に示す。

【0055】図5より、リチウムの濃度が0.1wt%以下あるいは1.8wt%以上の場合には大気中放置による変化が大きいことがわかる。

【0056】よって、本実施の形態では、保存時間に対する一定電圧印加時の輝度の相対変化を、5000h経過後で20%以内に抑制するためには、陰極のアルミニウムに対するリチウムの濃度が、0.3~1.3wt%の範囲内であることが必要と判明した。

【0057】(実施の形態2) 本実施の形態では、実施の形態1に対して陰極だけをアルミニウム/カルシウム合金に変更した素子を作製した。

【0058】ここで、カルシウムの濃度は、0.01、0.2、0.5、1.0、3.0、5.0、7.5、10.0wt%に各々調整した。

【0059】図6に、これらの素子の7V印加時の輝度の特性を示す。これより、カルシウムの濃度が5.0wt%以下の場合に電圧に対する輝度特性が向上していることがわかる。

【0060】次に、これらの素子を大気中に5000h放置した場合の7V印加時の輝度特性の変化率(初期を1とする。)を図7に示す。

【0061】図7より、カルシウムの濃度が、0.01wt%あるいは7.5wt%以上の場合には大気中放置による変化が大きいことがわかる。

【0062】よって、本実施の形態では、保存時間に対する一定電圧印加時の輝度の相対変化を、5000h経過後で20%以内に抑制するためには、陰極のアルミニウムに対するカルシウムの濃度が、0.2~5wt%の範囲内であることが必要と判明した。

【0063】(実施の形態3) 本実施の形態では、実施の形態1と同様に、陰極だけを銀/リチウム合金に変えた素子を作製した。

【0064】ここで、リチウムの濃度は0.01、0.04、0.07、0.1、0.2、0.3、0.5、1.0wt%に各々調整した。

【0065】図8に、これらの素子の7V印加時の輝度の特性を示す。これより、リチウムの濃度が0.3wt%以下の場合に電圧に対する輝度特性が向上していることがわかる。

【0066】図9に、これらの素子を大気中に5000h放置した場合の7V印加時の輝度特性の変化率(初期を1とする)を示す。

【0067】これより、リチウムの濃度が0.01wt%あるいは0.5wt%以上の場合には大気中放置による

る変化が大きいことがわかる。

【0068】よって、本実施の形態では、保存時間に対する一定電圧印加時の輝度の相対変化を、5000h経過後で20%以内に抑制するためには、陰極の銀に対するリチウムの濃度が0.04~0.3wt%の範囲内であることが必要と判明した。

【0069】(実施の形態4)本実施の形態では、実施の形態1と同様にして、陰極だけを銀/ストロンチウム合金に変えた素子を作製した。

【0070】ここで、ストロンチウムの濃度は、0.05、0.1、0.25、0.5、1.0、3.0、5.0wt%に調整した。

【0071】図10に、これらの素子の7V印加時の輝度の特性を示す。これより、ストロンチウムの濃度が3.0wt%以下の場合に電圧に対する輝度特性が向上している。

【0072】次に、これらの素子を大気中に5000h放置した場合の7V印加時の輝度特性の変化率(初期を1とする)を図11に示す。

【0073】図11により、ストロンチウムの濃度が、0.05wt%あるいは5.0wt%の場合には大気中放置による変化が大きいことがわかる。

【0074】よって、本実施の形態では、保存時間に対する一定電圧印加時の輝度の相対変化を、5000h経過後で20%以内に抑制するためには、陰極の銀に対するストロンチウムの濃度が0.1~3wt%範囲内であることが必要と判明した。

【0075】(実施の形態5)本実施の形態では、実施の形態1と同様にして、陽極、正孔輸送層及び電子輸送性発光層を同様に作製し、その上に陰極と酸化防止層を作製した。

【0076】ここで、陰極は、リチウムの濃度を1wt%としたアルミニウム/リチウム合金とし、酸化防止層としてはアルミニウムを使用した。

【0077】また、陰極と酸化防止層の膜厚は、(表1)に示したような条件で作製した。

【0078】

【表1】

陰極膜厚 (nm)	酸化防止膜の膜厚 (nm)
150	0
100	50
75	75
50	100
15	135
5	145

図12に、これらの素子の7V印加時の輝度特性を示す。

【0079】これより、素子作製直後においては酸化防止層の膜厚に関わらず、電圧に対する輝度の特性はほぼ一定であることがわかる。

【0080】次にこれらの素子を大気中に5000h放置した場合の7V印加時の輝度特性の変化率(初期を1とする)を図13に示す。

【0081】図13より、酸化防止層をもうけることにより、大気中放置における特性の変化を一層効果的に抑制できることがわかった。

【0082】

【発明の効果】以上のように、本発明の構成により、一対の電極の間に少なくとも一層以上の有機層を有する有機電界発光素子において、低電圧駆動で高輝度が得られかつその保存時間に対する一定電圧印加時の輝度の変化率が小さいという顕著な効果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態における有機電界発光素子の構成を示す断面図

【図2】同有機電界発光素子の他の構成を示す断面図

【図3】同有機電界発光素子の他の構成を示す断面図

【図4】本発明の実施の形態1におけるLiの濃度に対する7V印加時の輝度特性を示す図

【図5】同本発明の実施の形態1におけるLiの濃度に対する5000h放置後の輝度特性の変化率を示す図

【図6】本発明の実施の形態2におけるCaの濃度に対する7V印加時の輝度特性を示す図

【図7】同本発明の実施の形態2におけるCaの濃度に対する5000h放置後の輝度特性の変化率を示す図

【図8】本発明の実施の形態3におけるLiの濃度に対する7V印加時の輝度特性を示す図

【図9】同本発明の実施の形態3におけるLiの濃度に対する5000h放置後の輝度特性の変化率を示す図

【図10】本発明の実施の形態4におけるSrの濃度に対する7V印加時の輝度特性を示す図

【図11】同本発明の実施の形態4におけるSrの濃度に対する5000h放置後の輝度特性の変化率を示す図

【図12】本発明の実施の形態5における7V印加時の輝度特性を示す図

【図13】同本発明の実施の形態2における5000h放置後の輝度特性の変化率を示す図

【符号の説明】

1 ガラス基板

* 2 陽極

3 正孔輸送層

4 発光層

5 電子輸送層

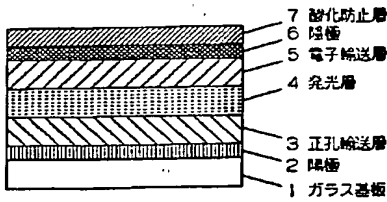
6 陰極

7 酸化防止層

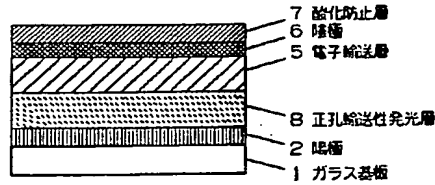
8 正孔輸送性発光層

* 9 電子輸送性発光層

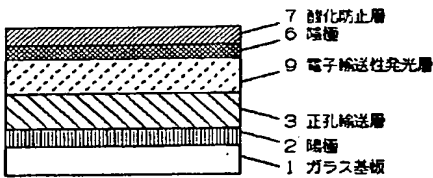
【図1】



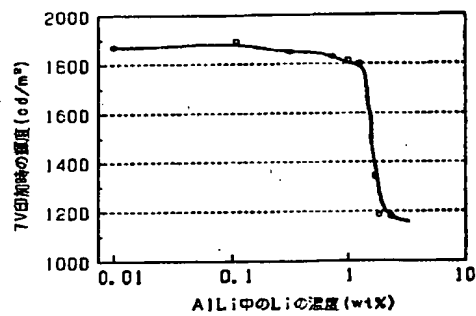
【図2】



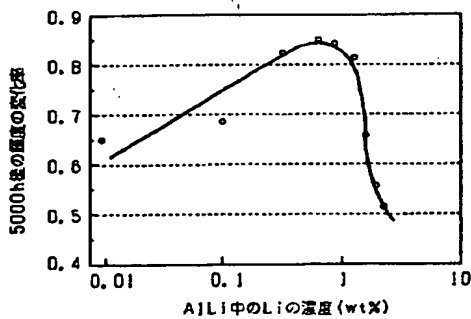
【図3】



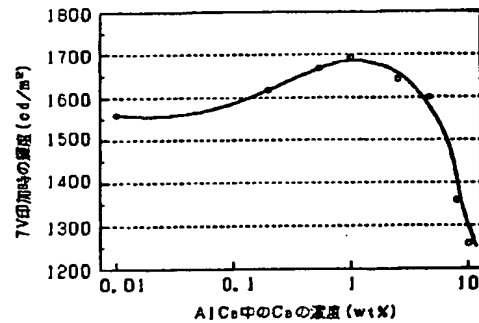
【図4】



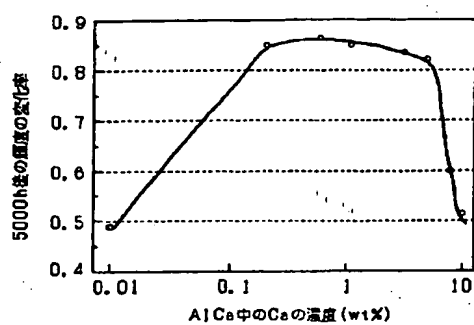
【図5】



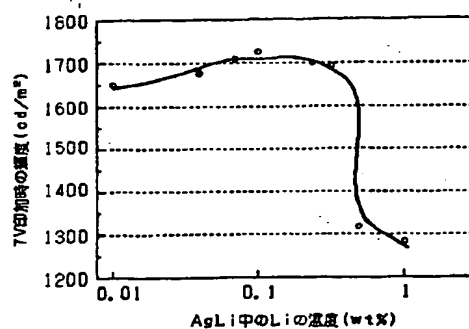
【図6】



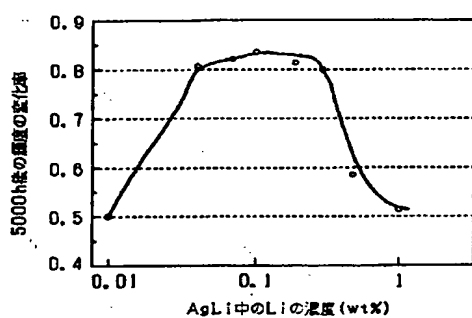
【図7】



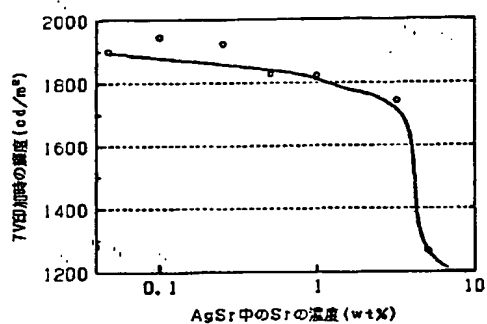
【図8】



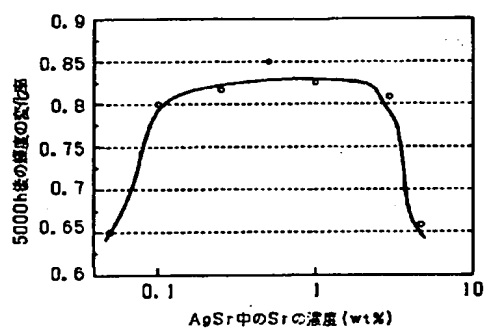
【図9】



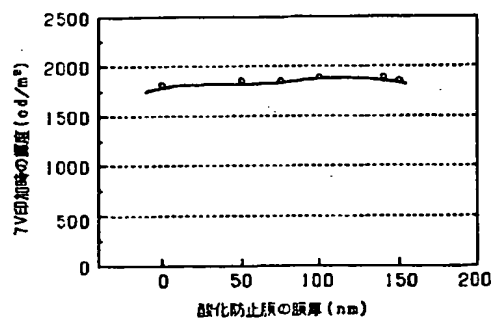
【図10】



【図11】



【図12】



【図13】

